

**HIKARIKOKASEISOSEIBUTSU****Publication number:** JP51047940**Publication date:** 1976-04-24**Inventor:** ICHIMURA KUNIHIRO; NAGASAWA KOTARO; OCHI  
HIDEO; TAKADA HIROMU**Applicant:** KOGYO GIJUTSUIN; SOMAR MFG**Classification:****- International:** C08F8/00; C08F8/30; C08F290/00; C08F299/00;  
C08J3/24; C09D4/00; C09D5/00; C09D11/00;  
C09D11/10; C08F8/00; C08F290/00; C08F299/00;  
C08J3/24; C09D4/00; C09D5/00; C09D11/00;  
C09D11/10; (IPC1-7): C08F8/30; C08J3/24; C09D5/00;  
C09D11/10**- European:****Application number:** JP19740121707 19741022**Priority number(s):** JP19740121707 19741022[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP51047940

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Family list****3** family member for: **JP51047940**

Derived from 1 application

[Back to JP51047940](#)**1 HIKARIKOKASEISOSEIBUTSU****Inventor:** ICHIMURA KUNIHIRO; NAGASAWA  
KOTARO; (+2)**Applicant:** KOGYO GIJUTSUIN; SOMAR MFG**EC:****IPC:** C08F8/00; C08F8/30; C08F290/00 (+18)**Publication info:** **JP1005218C C** - 1980-06-30  
**JP51047940 A** - 1976-04-24  
**JP54036196B B** - 1979-11-07

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



特記号なし

⑨ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 51-47940

⑬公開日 昭51.(1976) 4.24

⑭特願昭 49-121707

⑯出願日 昭49.(1974) 10.22

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号 7267 46

66P2 48

7188 48

6660 48

⑫日本分類

25(1)A27

26(1)F11F

28(1)D62

116 B01

⑬Int. Cl?

C08J 5/24

C08F 8/308

C09D 5/00

C09D 11/10

特許庁長官 野 村 実 雄 殿

1. 発明の名称 光硬化性組成物

2. 発明者

住 所 神奈川県横浜市中区台町1-4

氏 名 村 田 三 郎 (ほか3名)

3. 特許代理人 〒100

住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(150)氏名 工業技術院長 橋 本 敬 信 (ほか1名)

4. 指定代理人 〒221

住 所 神奈川県横浜市中区沢田4番地

電話 045-581-5941 (代)

(054)氏名 工業技術院環境分子材料研究所長

4910 三 木

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

前分子化合物(1)の組成物より、

一般式 
$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{N} - \text{ (式中のArは芳香族性}$$

環残基、Rは水素原子、ヘロゲン原子、シアノ基またはアルキル基を要せず)で示される基を、フェニルマレイド基として10~70重量部結合せしめることによつて得られる感光成分を感光成分とし、典型的に感光性清剤を含ませ、かつ前記で感光性を有する光硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光硬化性組成物、詳しくは印刷インキ及び各種塗料のビヒクルとして好適な光硬化性組成物に関するものである。一般に印刷インキ・各種塗料の感光性ビヒクルとしてはフェニルマレイド基例えばベンゾフェノン、ヒラウズクソン、第2ブチルアントラキノン、9,10-フェナンスレンチノンなどの増感剤を加えたものが知られて

いる。この類のビヒクルを使用した感光性印刷インキ及び塗料等では10~50重量部の増感剤を必要としており、このように多量の増感剤を添加することは、性能上並びに衛生上好ましくない。本発明は上記の増感剤の改良を目的とするものである。

つて、一般式 
$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{N} - \text{ (式中のArは芳香族性環残基、Rは水素原子、ヘロゲン原子、シアノ基またはアルキル基を要せず)で示されるマレイド基を有する前分子化合物を感光成分として使用することを特徴とするものである。該感光成分を使用した光硬化性組成物は50~400mμに相当する感光性を有しており増感剤を使用せずに近紫外光によつて迅速に硬化することが出来る。一方400mμ以上の光には感光性がなく特別の遮光を必要としないなど、印刷インキ及び各種塗料のための感光性ビヒクルとして好適な性質を備えている。$$

本発明で用いられるマレイド基は、そのα-位が芳香族性環残基で置換されていることが必要であるが、この炭素はフェニル基、置換フェニル

法のような酸素原子だけでなく、芳香族性を有する限り、フェニル基、フリル基、ピリジル基のような酸素原子を含むものであってもよい。また $\beta$ -位の酸素原子は塩基、炭素のようなハロゲン原子、メチル、エチル、プロピルのようなアルキル基、あるいはシアノ基で置換されていてもよい。

本発明の目的に使用される基幹高分子化合物は、各種脂肪族炭化アルキンド樹脂、ロジン炭化アルキンド樹脂、マレイン化アモニウム、ロジン炭化フェニール樹脂、アリルアルコール共重合物の脂肪族炭化エステル、パーサチン酸炭化アルキンド樹脂、エポキシ化大豆油、ステレン化油、アクリル炭化アルキンド樹脂、ステレン炭化アルキンド樹脂、ポリグリシジルメタクリレートなどが使用出来る。これらは印刷インキ及び塗料のビシクルとして使用されているものであつて本発明の目的に好適であるが、他にヒドロキソエチルメタクリレート、酢酸ビニル、ステレン、塩化ビニル、イタコン酸、アクリル酸クロライド、アクリロニトリル、ブタジエン、エチレンオキッド、無水マレイン酸、ビニルエーテル類、アクリルアミド、ビニ

特開 4351-47940 (2)

ルピロリドン、ビニルピリジン、アノスチレン、ヒドロキソステレン、アクリル酸、メタクリル酸エチル等の炭化重合物、または上記炭化重合物の炭化重合物などでもよい。

これら基幹高分子化合物は前記のマレイニド基を導入するために充分な数のアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、炭化重合物、エポキシ基、フェニル基、不飽和結合等の官能基を有することが必要である。この基幹高分子化合物に関する例示は、その説明を目的とし、説明の限定を意図するものではない。基幹高分子化合物の分子量は特に制限はないが、概して数平均分子量1000-100000の範囲のものを採用するのが有利である。上述の基幹高分子化合物に結合される前記マレイニド基の量は基幹高分子化合物100重量部当たり10-70重量部が好ましい。10重量部より少ない場合も優先性を有するが、硬化速度が遅くなり作業者の作業性が悪くなる、70重量部を超える場合は粘度が高すぎて取扱が不便になる等の問題がある。

基幹高分子化合物の官能基にマレイニド基を

導入するための反応体の合成については本発明者の発明した方法等が利用され(特開47-120124号、特開48-60577号、特開48-60578号)またその導入法についても本発明者の発明した方法等を使用することが出来る(特開49-58196号、特開49-58196号、特開49-60570号)。それらの化成品及び導入法の方法等をあげれば、

#### 参考例III

ジメチルアミン10gに $\alpha$ -フェニルマレイニド2.0gと5.7%ホルマリン4gを加え、水酸化カリウム0.3gを加えたのち、30分間加熱還流させた。反応混合物を2倍容の水に追加加えられたのち析出物を別容器に移し、N-メチロール- $\alpha$ -フェニルマレイニド2.15g(m.p.177-178°C、収率91%)を得た。

#### 参考例IV

$\alpha$ -フェニル- $\beta$ -シアノマレイニド10g、5.7%ホルマリン8g、水酸化カリウム0.3gを参考例IIIと同様に処理し、N-メチロール- $\alpha$ -

-フェニル- $\beta$ -シアノマレイニド10.6g(m.p.126°C、収率92%)を得た。

#### 参考例V

N-メチロール- $\alpha$ -フェニルマレイニド10gを10%のアセトンに溶解させ、これに塩化リン0.45gを加え60分間加熱でかき混ぜた。ついで反応混合物を水50ml中に追加し、析出物を別容器に移し、析出物を高ベンゼン5mlに溶解し5倍容のメタノールを加えて沈澱しN-メチロール- $\alpha$ -フェニルマレイニド9.2g(m.p.146-147°C、収率84%)を得た。

#### 参考例VI

100gの無水フェニルマレイニドと50gのグリシンの混合物に10mlの水を加え、130-140°Cの温度で加熱すると、黄色の均一な溶液になる。そのまま加熱を続け水分を蒸発させ黄色の結晶を得た。これに再び50mlの水を加えて溶解し、冷却後結晶を濾過して乾燥し $\alpha$ -フェニルマレイニドグリシン0.51g(m.p.209-210°C、収率64%)を得た。

#### 参考例VII

は物質を得た。こうして得た樹脂状物質を清浄なガラス板に約30μmの厚みに塗布し、これを20cmの距離から250W超高压水銀灯で25分間照射し、強い乾燥皮膜を得た。この光硬化性を有する樹脂状物質5gとトリエチレングリコールジアクリレート5gを混ぜて粘度100ポイズ(30℃)の液状の組成物を得た。この組成物を清浄なガラス板に約20μmの厚みに塗布し前記と同様に超高压水銀灯で5分間照射した。乾燥剤部分は粘着性がなくなり耐溶剤性の乾燥皮膜に変わった。一方トリエチレングリコールジアクリレートのみをガラス板に塗布し、略々同じ条件で照射したが乾燥皮膜は得られなかった。次にこの光硬化性組成物50部と耐フタネシアムブル-20部を混練して黄色の印刷インキを調製し、これを用いてアト板にオフセット印刷した。印刷物を10cmの距離から20W超高压水銀灯で6分間照射した。インキは完全に硬化し、光沢のある印刷物を得られた。

#### 実施例Ⅲ

アミノ酸樹脂50g、ベンチリスチロール

る印刷物を得ることが出来た。

#### 実施例Ⅳ

スチレンと2-ヒドロキシエチルアクリレート1の重量割合が2-ヒドロキシエチルアクリレート28mol%、数平均分子重約10,000)5.32gをベンジリン50ccに溶解し、α-フェニルマレイミド樹脂2.4g(重量割合100部は部に対してフェニルマレイミド樹脂として3.24gを部)を加えて室温で一晩かきまぜたのち反応物を通過してメタノール300ccに添加した。沈澱を集めてアセトンに溶かしメタノール中に沈して0.0gの樹脂状物質を得た。この樹脂状物質50gとトリエチレングリコールジアクリレート1gとを混ぜて液状の組成物(100ポイズ、30℃)を得た。この組成物は実施例Ⅲ、実施例Ⅳの場合と同様に光硬化性を有しており、清浄なガラス板に約20μmの厚みに塗布し、20cmの距離から250W超高压水銀灯で5分間照射することによつて耐溶剤性の強い乾燥皮膜を得ることが出来た。

この光硬化性組成物5部と黄色の油性染料(日

#### 特開 昭51-17940 係

20g、超高压水銀灯10gから得た。水溶液粘度400、粘度250ポイズ(30℃)、数平均分子重2000のアランジン樹脂を併用した。この樹脂40gをメチルイソブチルケトン120ccに溶かし、α-フェニルマレイミド樹脂100重量部に対してフェニルマレイミド樹脂として20重量部)とトリエチレングリコール20gを加えて、混合してかきまぜながら4時間遠隔した。反応物からロクター-エペボレーンでメチルイソブチルケトンを除去し、0.0ポイズ(30℃)の淡黄色の樹脂を得た。この樹脂40gとジエチレングリコールジアクリレート20gを混和して粘度100ポイズ(30℃)の液状の組成物を得た。この組成物を清浄なガラス板に約20μmの厚みに塗布し、20cmの距離から250W超高压水銀灯で6分間照射すると、乾燥剤部分は硬化し粘着性がなくなった。この光硬化性組成物50部と耐フタネシアムブル-20部を混練して黄色の印刷インキを調製し、アト板にオフセット印刷した。印刷物を10cmの距離から20W超高压水銀灯で6分間照射した。インキは完全に硬化し、光沢のある

本化薬株式会社製、カヤセリブルー-214)1部を溶かし、黄色の染料を調製した。これを清浄なガラス板に約20μmの厚みに塗布し、20cmの距離から250W超高压水銀灯で6分間照射して、強い光沢のある塗膜を得た。

#### 実施例Ⅴ

実施例Ⅲと同じ方法で調製した光硬化性組成物10部と耐フタネシアムブル-20部を混練して黄色の染料を作った。これを清浄なガラス板にローラーを使用して約20μmの厚みに塗布し、20cm超高压水銀灯で10cmの距離から1分間照射し、乾燥した強い乾燥皮膜を得た。

実施例Ⅵ、実施例Ⅳと同じ方法で得られた光硬化性組成物についても上記と同様に原料と混練して染料を調製した。これらも略々同じ条件で乾燥剤部分が硬化することを認めた。

#### 実施例Ⅶ

アミノ酸樹脂50g、トリノキロールプロパン20g、超高压水銀灯155gから水溶液粘度400、粘度50ポイズ(30℃)、数平均分子重1500のアランジン樹脂を得た。

この樹脂40gをトルエン100ccに溶かし、

特開 昭51-47940 (5)

α-フェニルマレイオイルグラシン 1.1g (樹脂 100 重量部当りフェニルマレイド基として 1.5 重量部) と P-トルエンスルホン酸 0.6g を加えて混合して 4 時間加熱した。反応物からロータリーエボレータでトルエンを除き 150 ポイズ (100) の樹脂状物質を得た。この樹脂状物質 9.0 部に結晶性材料カサセツブル-7 3.0 (日本化薬株式会社製) 1.0 部を加し、これを溶剤なアルミ板に約 30 ユウの厚みでローラーで塗布し、200℃の乾燥から 250℃超高温水素灯で 4 分間照射した。被照射部は完全に硬化し、硬く脆いのある乾燥皮膜を得た。

次に本実施例で得た光硬化性樹脂状物質 8.0 部と無フクロシアンブルー 2.0 部、トリノチロールプロパントリアタリレート 1.0 部を混合して得た色の印刷インキを調製し、これを用いてアルミ板にオフセット印刷した。

印刷物を実施例 (1) と同じ方法で 4 秒間照射することによつてインキは完全に硬化した。

## 5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 原 審 判 本 1 通
- (3) 出願査定請求書 1 通
- (4) 代 表 者 選 定 届 1 通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人

## (1) 発 明 者

住 所 東京都葛飾区南大塚 5-1-1  
氏 名 長 沢 孝 太 郎  
住 所 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 220-4 番地  
氏 名 藤 智 美 美  
住 所 埼玉県入間市大字 1-1-1 番  
氏 名 高 田 賢 一

## (2) 特許出願人

住 所 東京都中央区銀座 4 丁目 1-1 番 2 号  
氏 名 ソーバル工業株式会社  
代表取締役 曾 根 正